

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C01B 31/02



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03820094.5

[43] 公开日 2005 年 10 月 5 日

[11] 公开号 CN 1678522A

[22] 申请日 2003.4.1 [21] 申请号 03820094.5

[30] 优先权

[32] 2003.1.6 [33] JP [31] 718/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2003/004182 2003.4.1

[87] 国际公布 WO2004/060801 日 2004.7.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.24

[71] 申请人 独立行政法人科学技术振兴机构

地址 日本埼玉县

共同申请人 日本电气株式会社

[72] 发明人 饭岛澄男 汤田坂雅子 张民芳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

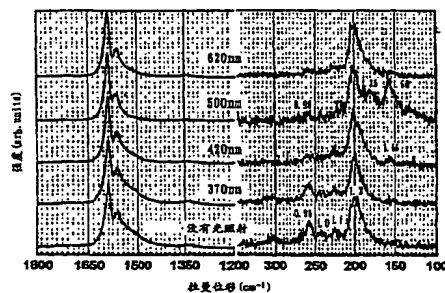
代理人 陈 昕

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

[54] 发明名称 采用光照射的碳纳米管的结构选择  
法

[57] 摘要

选择性制备具有特定结构的碳纳米管的方法，其通过向碳纳米管照射单波长的光，使特定电子状态的碳纳米管成为激发状态，用氧或氧化剂使激发状态的碳纳米管氧化并且燃烧、消失，选择性制备具有与消失的碳纳米管不同结构的碳纳米管。



1. 采用光照射的碳纳米管的结构选择法，其特征在于：通过向碳纳米管照射单波长的光，使特定的电子状态的碳纳米管成为激发状态，用氧或氧化剂使激发状态的碳纳米管氧化并且燃烧、消失，选择性地制备具有与消失的碳纳米管不同结构的碳纳米管。

2. 权利要求1所述的采用光照射的碳纳米管的结构选择法，其特征在于：在0℃以上、500℃以下的温度下，使激发状态的碳纳米管氧化并且燃烧、消失。

3. 权利要求1或2所述的采用光照射的碳纳米管的结构选择法，其特征在于：氧化剂为过氧化氢水、硝酸或高锰酸钾。

4. 权利要求1~3的任一项所述的采用光照射的碳纳米管的结构选择法，其特征在于：向碳纳米管照射各个不同波长的光，选择性地使具有与各个光的波长对应的特定的结构的碳纳米管氧化并且燃烧、消失。

5. 权利要求1~3的任一项所述的采用光照射的碳纳米管的结构选择法，其特征在于：通过向碳纳米管顺次照射多个不同波长的光，只选择性地制备具有特定结构的碳纳米管。

6. 权利要求1~5的任一项所述的采用光照射的碳纳米管的结构选择法，其特征在于：碳纳米管为单层碳纳米管。

## 采用光照射的碳纳米管的结构选择法

### 技术领域

本发明申请涉及采用光照射的碳纳米管 (carbon nanotube) 的结构选择法。更具体地说, 本发明申请涉及采用光照射的碳纳米管的结构选择法, 其通过光照射和低温下的燃烧能够只选择性地制备特定结构的碳纳米管。

### 背景技术

碳纳米管自发现以来, 一直强烈期待其在电子半导体、电子设备或其他领域中的应用, 大量的研究者进行了各种各样的研究。

已知在碳纳米管中, 例如单层碳纳米管具有将由碳的六元环组成的一片石墨片卷成筒状的形状, 因其石墨片的卷取方式、即碳纳米管的直径和手性 (螺旋度) 不同, 碳纳米管的导电性完全不同, 成为金属或半导体。

但是, 采用目前为止的碳纳米管的制备方法, 无法控制生成的碳纳米管的直径和手性, 只能得到不均一的物质, 因此不能充分利用这些直径和手性所产生的碳纳米管的导电性的不同。

另一方面, 近年来已知光照射可以促进化学反应, 最近还发现 Flahren 的反应能通过光激发的辅助进行。根据这些事实, 认为存在光照射对单层碳纳米管 (SWNTs) 的化学反应产生某种影响的可能性, 但目前为止对光照射产生的对单层碳纳米管的化学反应的影响尚全无所知。

因此, 本发明申请鉴于以上事实提出, 课题在于消除以往技术的问题, 提供通过选择性地使特定结构的碳纳米管燃烧、消失, 选择性制备具有与消失的碳纳米管不同结构的碳纳米管的方法。

### 发明内容

本发明申请为了解决上述课题, 首先第 1 提供采用光照射的碳纳

米管的结构选择法, 其特征在于: 通过向碳纳米管照射单波长的光, 使特定的电子状态的碳纳米管成为激发状态, 用氧或氧化剂使激发状态的碳纳米管氧化并且燃烧、消失, 选择性地制备具有与消失的碳纳米管不同结构的碳纳米管。

第 2、本发明申请提供采用光照射的碳纳米管的结构选择法, 其特征在于: 在第 1 发明中, 使在  $0^{\circ}\text{C}$  以上、 $500^{\circ}\text{C}$  以下的温度下呈激发状态的碳纳米管氧化并且燃烧、消失。

第 3、提供采用光照射的碳纳米管的结构选择法, 其特征在于: 在第 1 或 2 的发明中, 氧化剂为过氧化氢水、硝酸或高锰酸钾。

第 4、提供采用光照射的碳纳米管的结构选择法, 其特征在于: 在第 1~3 任一个的发明中, 向碳纳米管照射各个不同波长的光, 选择性地使具有与各个光的波长对应的特定的结构的碳纳米管氧化并且燃烧、消失。

此外, 第 5、提供采用光照射的碳纳米管的结构选择法, 其特征在于: 在第 1~3 任一个的发明中, 通过向碳纳米管顺次照射多个不同波长的光, 只选择性地制备具有特定结构的碳纳米管。

此外, 第 6、提供采用光照射的碳纳米管的结构选择法, 其特征在于: 在第 1~5 任一个的发明中, 碳纳米管为单层碳纳米管。

#### 附图说明

图 1 例示本发明的实施例的拉曼光谱。

图 2 例示本发明的实施例的吸收光谱。

图 3 例示本发明的其他实施例的拉曼光谱。

#### 具体实施方式

本发明申请具有如上所述的特征, 以下对其实施方式进行说明。

本发明申请的采用光照射的碳纳米管的结构选择法, 其最大的特征在于: 通过向碳纳米管照射单波长的光, 特定的电子状态的碳纳米管吸收光而成为激发状态, 用氧或氧化剂使该激发状态的碳纳米管氧化并且燃烧、消失, 只选择性地制备具有与消失的碳纳米管不同结构的碳纳米管。此时, 优选在  $0^{\circ}\text{C}$  以上、 $500^{\circ}\text{C}$  以下的温度下, 使激发状

态的碳纳米管氧化并且燃烧、消失。

即，通过向碳纳米管照射单波长的光，可以在 0℃ 以上、500℃ 以下的低温下只使具有特定结构的碳纳米管燃烧、消失，结果可以选择性地制备具有与该消失的碳纳米管不同结构的碳纳米管。

作为此时向碳纳米管照射的光，如果为单波长的光，则可以为任何光，可以为激光，也可以为非激光。此外，当用氧使碳纳米管氧化时，可以为能够使碳纳米管氧化程度的氧存在的气氛中，例如可以为空气中等不仅仅是氧的气氛中。可以在含有氧的气氛中，在 100~500℃ 的温度范围下使特定结构的碳纳米管燃烧。

此外，作为使碳纳米管氧化的氧化剂，可以使用任意的氧化剂，特别优选使用过氧化氢水、硝酸或高锰酸钾，例如当使用过氧化氢水（浓度 10~30%）时，在 0℃~100℃ 的范围下可以使特定结构的碳纳米管燃烧、消失。

如上所述，本发明申请采用光照射的碳纳米管的结构选择法，通过向碳纳米管照射单波长的光，可以使具有特定结构的碳纳米管激发，促进其氧化，因此可以在低温的加热下使激发的碳纳米管燃烧、消失，因此在不使没有消失而残留下来的碳纳米管损伤的情况下，可以制备优良品质的特定结构的碳纳米管。

此外，在本发明申请的采用光照射的碳纳米管的结构选择法中，通过向碳纳米管照射各个不同波长的光，选择性地使具有与各个光的波长对应的特定的结构的碳纳米管氧化并且燃烧、消失，能够选择性地制备适当的必要结构的碳纳米管。

此外，通过向碳纳米管顺次照射多个不同波长的光，可以只选择性地制备具有比照射 1 个波长的光的情况更为限定的特定结构的碳纳米管。

通过使用上述的方法，可以容易地、选择性地制备具有金属或半导体所必需的电特性的碳纳米管。

特别地，本发明申请的采用光照射的碳纳米管的结构选择法，对于单层碳纳米管可以优选进行，可以容易且确实地制备具有必需电气

特性的特定结构的单层碳纳米管。

以下根据附图并列举实施例，对本发明申请的实施方式更为详细地说明。当然，本发明申请并不限于以下的实施例，对于细节可以有各种各样的方式。

#### 实施例

##### <实施例 1>

作为在高压下加热一氧化碳合成碳纳米管的方法 ( $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ )，采用 Hipco 法生成单层碳纳米管，用 HCl 对其进行处理，将 Fe 除去后，在空气中使用波长 370nm、420nm、500nm、620nm 的光各自在温度 320℃ 下照射 2 小时。

它们的拉曼光谱示于图 1。与没有光照射的情况相比可以看到，波长 370nm 的光对于单层碳纳米管的氧化完全没有影响，而其他波长的光促进了某种特定结构的单层碳纳米管的氧化。当对单层碳纳米管照射波长 420nm 的光时，如拉曼光谱所示那样，直径 0.96nm 和直径 1.0nm 的单层碳纳米管完全消失，直径 1.1nm 和直径 1.2nm 的碳纳米管没有消失而残留。当用波长 500nm 的光照射时，直径约 1.0nm 和约 1.1nm 的单层碳纳米管消失，另一方面，此时，直径约 1.35nm 和约 1.56nm 的 2 个新的单层碳纳米管出现。

此外，使用波长 620nm 的光进行光照射的结果：只有直径约 1.2nm 的单层碳纳米管残留，其他直径的碳纳米管消失。X 射线光电子分光法 (XPS) 显示出：用 Hipco 法形成的全部试料中的氧浓度和 C 与 O 的化学键的种类与不同波长的光照射或没有光照射的结果大致相同。由此可知，消失的单层碳纳米管没有与氧进行化学反应或形成羰基或羧基化合物，而是选择性地被燃烧。

其次，图 2 表示没有光照射时和使用波长 370nm、420nm、500nm、620nm 的光各自在温度 320℃ 下照射 30 分钟时的吸收光谱。该吸收光谱表示光照射对于谱带  $S_{11}$  的峰（相当于第 1 中间体跃迁）没有产生影响，但 1.37eV 的  $S_{22}$ （相当于第 2 中间体跃迁）的峰强度相当于直径 1.2nm 的单层碳纳米管，其强度在 420nm、500nm 或 620nm 的光照射后

增大, 1.5eV 和 1.63eV 的  $S_{22}$  的峰强度 (相当于直径 1.1nm 和 1.0nm 的单层碳纳米管) 减少。

这些结果表示光照射促进单层碳纳米管的氧化, 意味着特定波长的光选择性地使特定结构的单层碳纳米管氧化、燃烧、消失。

#### <实施例 2>

其次, 将采用与实施例 1 同样的方法生成的单层碳纳米管放入过氧化氢水中, 在 100℃ 的过氧化氢水中使用波长 488nm 的光照射 2 分钟, 将此时的拉曼光谱示于图 3。为了比较, 在将单层碳纳米管放入 100℃ 的过氧化氢水中的状态下, 将没有光照射时的拉曼光谱也同样地示于图 3 中。

从图 3 可以看到, 当照射波长 488nm 的光时,  $200\text{cm}^{-1}$  的峰减少, 与之相对当没有光照射时, 在用过氧化氢水处理的前后, 没有发现拉曼光谱的变化。

因此, 该实验结果表明, 当使用过氧化氢水这样的氧化剂时, 光照射也促进了单层碳纳米管的氧化, 意味着特定波长的光选择性地使特定结构的单层碳纳米管氧化、燃烧、消失。

如以上详细说明的那样, 根据本发明申请, 提供采用光照射的碳纳米管的结构选择法, 其通过光照射和低温下的燃烧, 可以只选择性地制备特定结构的碳纳米管。

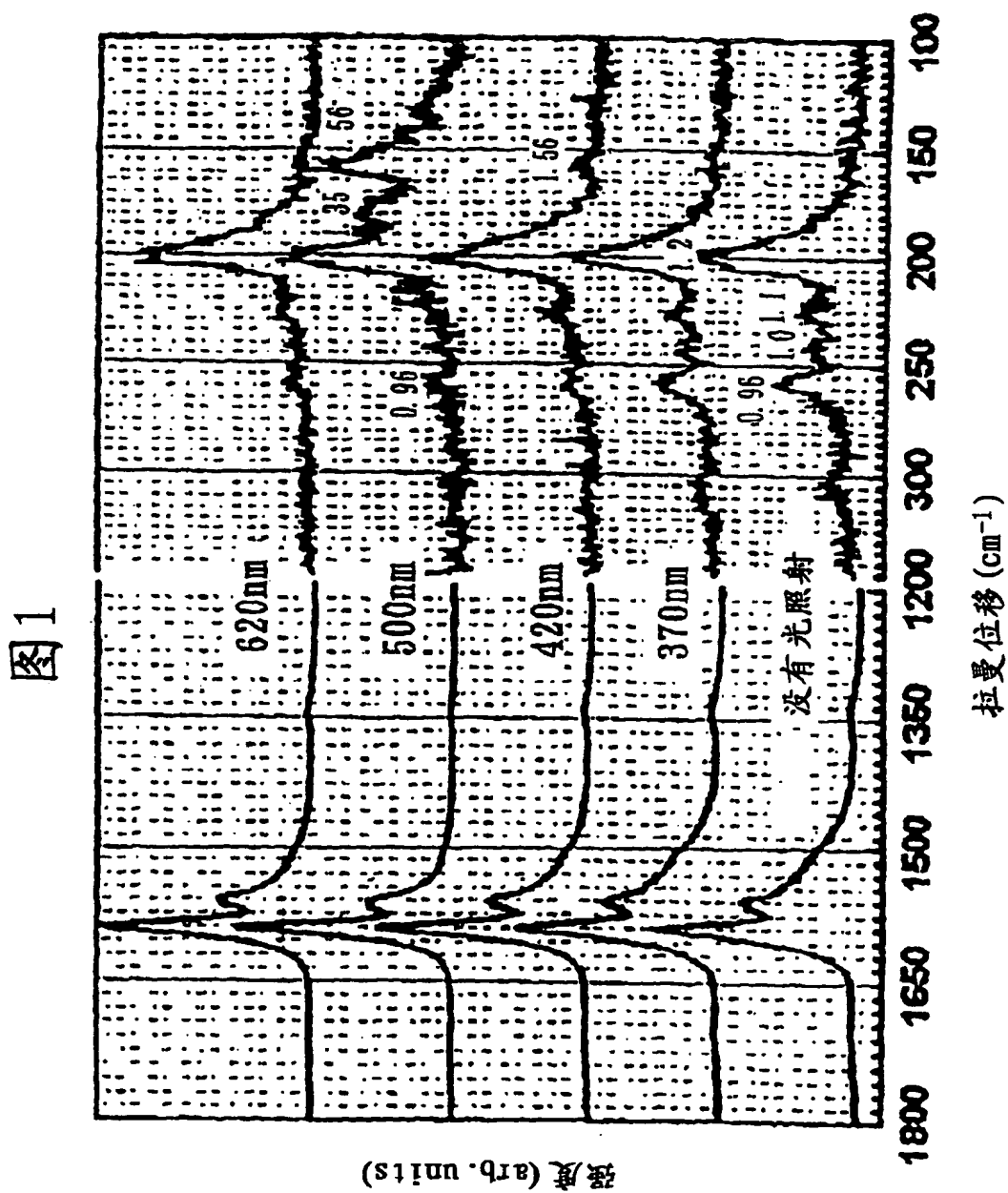




图2

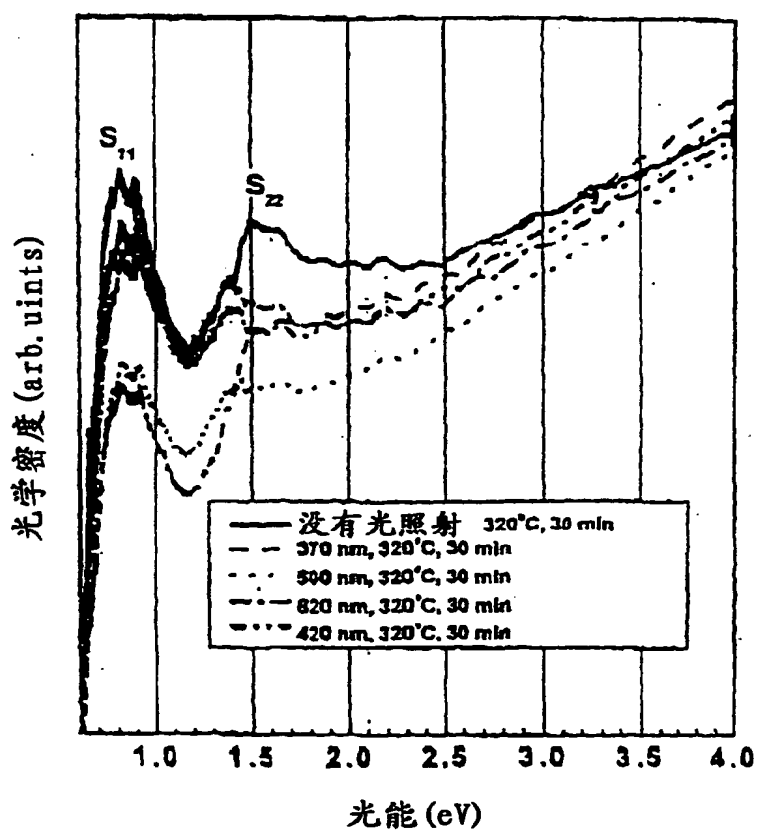


图 3

